

Macromolecular monomers from living polymers

Publication number: JP6505035T

Publication date: 1994-06-09

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04; C08C19/00;
C08F8/00; C08F290/00; (IPC1-7): C08F299/00;
C08F8/42

- european: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04

Application number: JP19910501258T 19911114

Priority number(s): WO1991US07850 19911114; US19900614307
19901115

Also published as:

WO9208746 (A1)
EP0557410 (A1)
US5104952 (A1)
EP0557410 (A0)
BR9106967 (A)

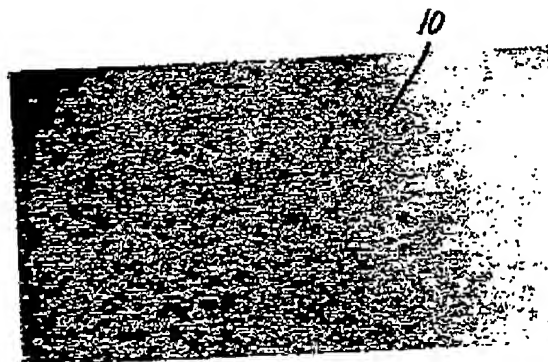
more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP6505035T

Abstract of corresponding document: US5104952

A new class of macromolecular monomers (hereinafter called "macromonomers") comprises the polymerized product of at least one of an ethenylarene and a conjugated diene monomer, the product having a terminal omega-alkenyl group of at least four carbon atoms. The novel macromonomer can be copolymerized with ethylene and alpha-olefin monomers to form graft copolymers having pendant side-chains. The graft copolymers are useful as coating and molding compositions. The macromonomers can be useful as coatings on chromatographic supports for analytical and preparative separation of chemical mixtures.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-505035

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)6月9日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4 J	
8/42	MHU	7308-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平4-501258
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)11月14日
 (65) 翻訳文提出日 平成5年(1993)5月17日
 (66) 国際出願番号 PCT/US91/07850
 (87) 国際公開番号 WO92/08746
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)5月29日
 (31) 優先権主張番号 614, 307
 (32) 優先日 1990年11月15日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE), AU, BR, CA, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユファクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 バブ, ガダム エヌ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427
 (74) 代理人 弁理士 李井 正一 (外4名)

(54) 【発明の名称】 リビングポリマー由来の高分子モノマー

(57) 【要約】

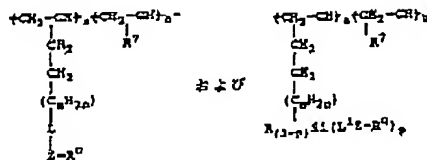
新規の高分子モノマー（以降「マクロモノマー」と呼ぶ）はエチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガーアルケニル基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンとアルファオレフィンモノマーと共重合して、懸垂側鎖を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を分析および調製分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

特許平6-505035 (8)

特許(内容に誤りなし)

明 細 書

有するアルケル基である。
を含む請求項1に従い変型されたコポリマー
8. 上記コポリマーが式



の少なくともひとつを有し。

式中、 x および b は50,000から10,000,000の数平均分子量をグラフトコポリマーに換算し、且つ $(x+b)$ の0.1から25パーセントの値を有する数であり、そして
L¹, L², Z, R⁰, R, R¹, p および $R_{(2-p)}$ はすでに定義したものである。

請求項1および5に記載のコポリマー。

7. 1-オクテンおよび1-オクテニルジメチルシリルポリスチレンに由来する単位を含む請求項1、5および6に記載のコポリマー。

8. 弾性プラスチック、熱硬化性接着剤および粘着性コーティングである請求項1および5ないし7に記載のコポリマー。

9. 支持体上に請求項2ないし4に記載のマクロモノマーを有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

10. 上記支持体がビーズ、パプルまたは繊維状型であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項1に記載の製品。

ある。

ミルコビッチ (Milkovich) (米国特許明細書第 3,788,115号、3,832,423号、3,842,059号および 3,862,267号) による種類のビニル末端ポリスチレンおよびポリブタジエンマクロモノマーの作成法、ならびに他のエチレンのような不飽和モノマーとのコポリマーを形成するためのこれらマクロモノマーの使用法を教示する。

マクロモノマーの調製法に関する教示の中で、ミルコビッチは (米国特許明細書第 3,842,059号、11欄、80行から15欄17行)、アニオン性の触媒重合工程で形成された「リビング」アニオンが「終止」試薬と反応し、マクロモノマーを生産できることを開示する。この終止試薬は二官能性である。ひとつの官能基はリビングアニオンと反応して終止する。もうひとつの官能基は、引き続くグラフト重合において他のエチレンのような不飽和モノマーと反応できるビニル基である。ミルコビッチは、「ある有害な副反応」の可能性を示し、「カッピング」試薬をそのような反応を最小にするために使用することを推薦するが (米国特許明細書第 3,842,059号、13欄、41行から14欄12行)、彼は終止試薬のいくつかのビニル基がアニオン重合でもできることを認識できない。これらの場合においては、枝分かれ反応が終止反応中に起こり、これは分子重量分布を広くし、マクロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。そのような枝分かれ反応は、ブロン (Brown et al.) (米国特許明細書第 4,857,615号)、シルバー (Silver et al.) (米国特許明細書第 4,857,618号)、およびマートン (Martin) (米国特許明細書第 4,060,400号、4,148,836号および 4,273,896号) に開示されている。ミルコビッチ終止試薬のビニル基 (米国特許明細書第 3,842,059号、12欄、終止試薬 (h), (i) および (j)) に終止中にアニオン重合が可能であり、これはすなわち増大した多分散性を持つ枝分か

リビングポリマー由来の高分子モノマー

技術分野

本発明は、エチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマー (今後「マクロモノマー」と呼ぶ) を提供する。もうひとつの観点において、既述マクロモノマーはエチレンとアルファオレフィンモノマーとを共重合して、重量偏重を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学組成物を分析および変型分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

発明の背景

近年多くの関心が種々の良く知られたマクロモノマーの合成、特性決定および反応性に関して向けられて来た。マクロモノマーについてのこの関心率はそれらのグラフトコポリマーの調製における中間体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、コーティングおよび成形材料の技術において多くの有力な応用を有する。

ある従来の技術のマクロモノマーは、エチレンとポリプロピレンのような低級アルファオレフィンとの共重合が可能である。

ある種類のステレン、置換ステレン、ブタジエンおよび置換ブタジエンマクロモノマーの種々の変型は当該技術分野において周知で

マクロモノマーを生産する。

ミルコビッチはマクロモノマーの使用法の教示の中 (米国特許明細書第 3,842,059号、4欄、44行から5欄3行および21欄41行) で、マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、錯合および配位触媒を使用して重合できることを開示する。彼はさらに2X触媒をC₁からC₄アルファオレフィンと他のエチレンのような不飽和モノマーとを共重合するために使用できることを開示する (米国特許明細書第 3,832,423号、3欄、38-68行; 米国特許明細書第 3,842,059号、18欄、28-35行および米国特許明細書第 3,862,267号、4欄、43-53行)。しかしミルコビッチはC₁以下のアルファオレフィンでのマクロモノマーのZiegler-Natta (ZN) グラフト重合を例示しているにすぎない。

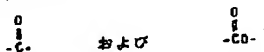
フリーラジカル条件下での重合では、例えばアクリル酸モノマーのようなコポリマーを形成する従来のミルコビッチのマクロモノマーは2Xグラフト共重合には非反応性である。

カチオン性の重合可能なイソブチレン由来マクロモノマーからのグラフトコポリマーは、米国特許明細書第 4,327,201号に記載されている。特許権者の開示の2X重合モノマーは、反転単位中の4個以下の炭素原子のオレフィンに限定されている。

発明の要約

端的に、本発明は、エチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマーを提供する。このマクロモノマーは、アニオン性リビングポリマー技術により合成される。本発明の新規マクロモノマーは、ランダム、ブロックまたはチューブブロックポリマー

で、約2,000 から30,000の数平均分子量ならびに広範囲なガラス転移温度を有する。それらは直鎖・分枝およびスター（star）マクロモノマーを含み、それらは2位置位塩基の存在下で他の共重合し得るエチレンのような不飽和モノマーに助けて、アルファ・オレフィンと共重合する性が強特である。従来のマクロモノマーとは異なり、本発明のアルケニル系含有マクロモノマーは、少なくともひとつのメチレン間隔（これはミリマー中の、残りの部分のアルケニル基のビニル基とは離れてゐる）を有する。そのような分置は頭置位下で、置位部、即ち



基を含有するマクロモノマーのアルファ-オレフィンとの共重合を、
活性基がルイス酸と配位する時に容易にする。このような分離無し
の共重合は、この場合でも共重合は起こらない。

もうひとつの報告においては、ふたつの方路、IおよびIIを、本発明のマクロモノマーを生成するために開示する。方法Iにより、マクロモノマーはアニオンのエチルアルレーンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方を重合してリビングポリマーを形成し、そしてリビングアニオンを禁止試薬（例えばオメガオールケニル基のような多官能性および環状置換反応を行うことができる）と以上との基を有する）で終結して作成される。有用な禁止試薬は、反応してカルボニル基を含むマクロモノマーを形成する（以下の反応概要Iに示される）オメガオールケニル基ハライド、およびオメガオールケニルモノー、ジーおよびトリハロシランであり、この高い反応性シリコンハロゲン結合は、強い分子重分布を有する置換、分岐およびスチーマクロモノマーの制御された調製を可能にする（以下の反応概要IIに示される）。

モノマーとひとつ以上の α -オレフィンとを反応させて、コポリマーを提供することを含む。

木田軍において、

本誌の「マクロモノマーおよびグラフトコポリマーに関する述懐および命名法」は、L. H. スパーリング (Spurling) の「物理的聚合科学の紹介」(Introduction to Physical Polymer Science)、ジョン・ウェリー (John Wiley)、NY、1986、第39・47頁、第11・116頁および第279・280頁により使用されたものであり、これは参照による本誌編集に記入される。

「リビングポリマー」とは、不純物の不存在下で正式な終止反応をしない、即ち転移反応の終止が無いフュオン性重合により構築されたポリマーを意味する（コービー、「リビング：現代の材料化学および物理」、インテリグニスト編集、出版、NY, 1973、第82-3頁；Cowie, "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", Academic Press, NY, 1973, p82-3）。

「エチニアルーンおよび共役ジエンポリマーのうちの少なくとも一方」とは、エチニアルーン（即ちビニル置換芳香族炭化水素）および共役ジエンのいずれかまたは両方からの反復単位を有するリビングポリマーを意味し、

“Ziegler-Natta (28) 触媒”とは、セイモアおよびカウパー (Seymour and Carpenter) 「ポリマー化学」ヤーセル デッカー社、1966) 第 296 頁 (“Polymer Chemistry” Marcel Dekker, Inc.) より記載された性質を有する 2-成分型低圧触媒または触媒を意味する。

・直鎖オメガ・アルケニル基・とは以下の基：-C₂H₃-, -CS₂-, -CR₂-,
-CB-CH₂-（式中 α は0から15である）、を有する基を意味し：

・アルファ-オレフィン・とは任意のビニル-含有脂肪族モノフ

特表平6-505035 (4)

方法によりマクロモノマーは、オメガーアルケニル基を含有する開始剤とアニオンの間に重合し得るエチニルアレンおよび／または共役ジエン基本モノマーのうち少なくとも一方とを反応させてリビングポリマーを形成し、リビングアニオンを当該技術で周知のアルコールと反応させることにより終止して直接精製される。重合および終止反応を一度必要により要する。

終止中、ひとつてリビングカチオンを求めた逆反応にて終止する。従来技術の極性マクロモノマーとは異なり、本発明で使用するマクロモノマーはアニオン性重合工程に適合性である。即ち、オメガ γ -アルケニル基を自己体または他の重合し得るモノマーはアニオン性重合を再度一開始することができない。それは従来技術の終止試薬であるヒルマン基を活性化してさらにアニオン性重合をその共働剤をメチレン関接基が破壊するからである。これは分子量を増大させる分岐化副反応を排除し、ならびに逆素技術のマクロモノマーにおいて反応部位の損失を引起す。もし、より少ない反応性アニオンを所望するならば、終止試薬の反応時にエチレンオキシドまたは置換エチレンオキシドを添加することにより、リビングポリマーアニオンをアルコキシアニオンに転換することができ、(以下の反応概要および図に示す)。

さなる範囲において、本発明はローオレフィンを含有する本発明のマクロモノマーのグラフトはポリマーを提供する。新塩化ポリマーの重量平均分子量は、50,000から100,000,000の範囲内であり、好ましくは100,000から50,000,000、最も好ましくは250,000から10,000,000の範囲内である。

きらなる観点において、本発明はZiegler-Natta (ZN)タイプの配位触媒を使用して、グラフトコポリマーの作成法を提供する。この方法には、減水、不活性有機物環中でZN触媒の存在下で発明のマク

一を意味し、本出願ではエチレンを含み；

「マクロモノマー」とは数平均分子量が数百から数万の範囲のポリマーで、官能基-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-をもち、そして「オキソ炭化水素」とは水素、炭素およびエーテル酸素原子を含むものを意味する。

本発明者の知る限り、ヘテロ原子を含む官能基を有するマクロモノマーとエチレン又は高圧オレフィンとの共重合を調製している参考文献はない。

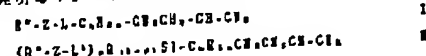
図面の簡単な説明

送付の図面において：

図1、2および3は昆明のコポリマーの電子顕微鏡写真を示し、倍率は $100,000\times$ である。

好運な超機の研究

主鎖間のマクロセノマーは一般式、



で表すことができ、式中

R^1 は飽和または不飽和の、2から20個の炭素原子を有する直鎖炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分岐炭化水素基、または2から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

n は 0 から 15 の値、好ましくは 0 から 4 の値を有する数値であり、

p は 1, 2 または 3 の値をもつ異種、各 R は独立して一箇の炭化水素基であつて 1 から 18 個の炭素原子を有するアルキル基、6 から 10 個の炭素原子を有するアリール基、5 から 10 個の炭素原子を

「本発明のリビングポリマーアニオンは、ヨロコビッチラにより起
 原された方法（米国特許明開書第 9,786,116号および 3,843,059号）
 により調製される。本発明のマクロモノマーはヨロコビッチラのマ
 クロモノマーとは、活性基を含有するマクロモノマーが2%条件下で
 活性基をリス脱と配位させることにより重合できる点が質的に
 異なる。

異なる。
二種を比較したため、陽イオン性重合に関する二段受性

アニオン性重合について使用する温度はモノマーに依存する。一般的に、反応は約-100℃から約+100℃の範囲の温度で行われる。さらにアニオン性重合は、開始剤またはリビングアニオンを破壊する水や酸素のような物質を排除する制御された条件下で行われる。この重合はそれゆえに非溶媒の無水無酸素中で、真鍮、アルゴンまたはヘリウムのような不活性ガスのブランケット下で行われる。無水塩化は開始剤とモノマーの低粘度および十分な混合を容易にする。好適な塩化は炭化水素またはエーテルであり、ヘキサン、ヘプタンのような飽和脂肪族およびジメチルエーテルおよびジエチルエーテルのような置換脂肪族炭化水素；およびテトラヒドロフランのようなエーテルを含む。

ループルケニル米種マクロモノマーの構造

方法1の停止タイプA終止により、リビングポリマーアニオン、 $R^{\cdot}-Z^{\cdot}$ をオクタブーエチレンの不飽和環状終止剤で終止させる。これはカルボニル結合を含むマクロモノマー（式1においてR4）を産する。

終止剤Aによりリビングポリマーアニオンをエチレンオキシドと（または置換エチレンオキシドと）反応させて 1%-アルコキシアニオンを生成することができる。このアルコキシアニオンは次

式中 R^0 , R^1 , R^2 , A および γ はすでに定議したものであり、 X はハロゲン原子、好ましくは塩素である。

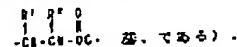
反応機構IIに示した方法Iの終止タイプCにより、リビングポリマーをメタガーエチレンの不飽和クロロシラン終止試薬で終止してシリル末端基を含有するマクロモノマーを生産することができる。

方法1の終止タイプDにより、ラビングポリマーモアルキレンオキリドと反応させて、得られたブルコキシアニオンを、オメガエチレンの不飽和クロロシランで終止試演で終止できる。

シリール結合の反応性は終止反応の効率を上昇させるので、マクロモノマーは高収量で得られる。シリール終止試験にはオメガ・アルキル・ジ-、およびトリクロロシランもあり、これは強い分子重分布を有する分岐およびスター・マクロモノマーの調製を可能とする(以下の反応概要に示すように)。

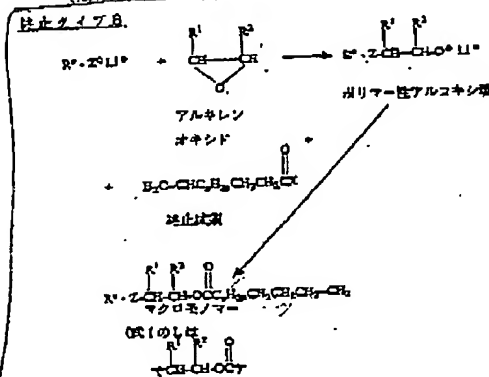
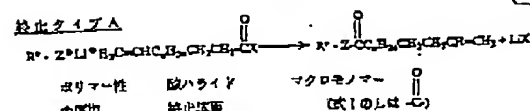
特表平6-505035 (8)

にオメガ-アルケニルカルボン酸ハライド終止試薬と反応して、オ
キシカルボニル連結基を含有するマクロモノマーを生産する（式
のしは



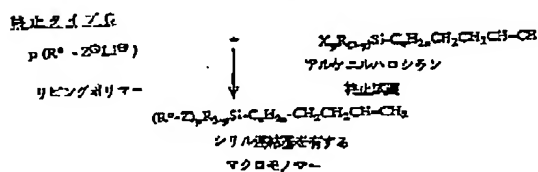
五、总结

方法 1

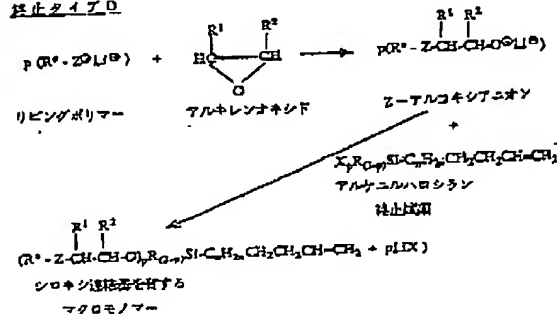


反應要點

方法 I



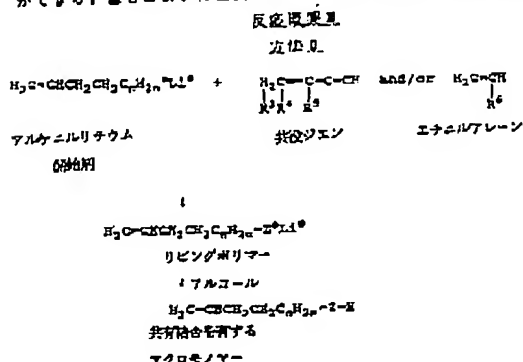
禁止タイド



式中 R' , R'' , R''' , x , a および p はすでに定置したものである。

方法Ⅱに従って、オノガーアルケニルアルカリ金属開始剤をア
ニオン性重合剤に使用できる。得られたリビングポリマーにおいて
は、配位結合はアルケニル基をポリマー鎖に遷移する。リビングア

ニオレは次にメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのよ
うな若き相分野で用知の低級アルコールとの反応で終止されること
がでる。重合および終止反応は以下の反応に要約に要約される。



式で R^2, R^1, R^3, R^4, Z および α はすでに定めたものである。

方法1. 禁止タイプAおよび日で使用する禁止試薬は、15番までのメチレン系、および好ましくは3メチレン系以上を含むアルケノイルクロリド類から選択されてもよい。アルケノイルクロリド類としては、5-ヘキサノイルクロリド、6-ヘプタノイルクロリド、1-オクタノイルクロリド、9-デセノイルクロリド、10-ウンデセノイルクロリド、13-テトラデセノイルクロリドおよび17-オクタデセノイルクロリドがある。より好ましいアルケノイルクロリドは5-ヘキサノイルクロリドおよび10-ウンデセノイルクロリ

含有する；それゆえに、方法1のマクロモノマーとは異なり、終止反応の効率および収量はリビングポリマーのマクロモノマーへの転移に影響しない。

マクロモノマーの数平均分子量は、開始剤/モノマー比により決定でき、開始剤の量はモノマーのモル当たり約0.001から約0.1モルまたはそれ以上で、括弧内値により徐々に異なっていく。好ましくは、開始剤の濃度はモノマーのモル当たり約0.002から約0.04モルの活性アルカリ金属となるであろう。小さい開始剤/モノマー比ほど、より高い数平均分子量となる。

はど、より高い級平均分子量となる。

アルファ・オレフィンでのマクロモノマーの22位位グラフト共重合

発明のマクロモノマーは、22位位触媒の存在下でエチレンの不飽和モノマー（好ましくはアルファ・オレフィン）を即座に共重合する。マクロモノマーのオメガ・アルケニル基は放散のメチレン隔断基を有し、これに断性の連結基(L)が存在する場合に、ビニル基を共鳴および立体効果から隔断する。この分断は、1) ビニル基の反応性を増大させ、従ってコポリマー中のマクロモノマーの濃度を増大させる、2) 所望しない分岐副反応を減少させる。当分野において、ヘテロ原子含有（即ち、少なくともひとつのNおよび/またはO原子）マクロモノマー、例えば1,3-ジオレフィンと反応できると知られている。

本発明のマクロモノマー誘導グラフトコポリマーは単位、



上一级人民法院

ドである。最も好ましいアルケノイルクロリドは、10デセノイルクロリドである。

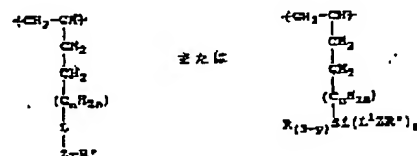
方法1、静止タイプにおよびりで使用する静止試量は18までのメチレン基、および好ましくはメチレン基以上を含有するオメガアルケニールハロシラン類から選択されてよく、これは市販されているか(★)または実施例に開示する方法を使用して作ることもできる(以下に記載)。ω-アルケニールハロシラン類の開示としては、例えば:

は、例えは：
 3-ブタニルジメチルクロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロシラン（★）、7-オクタニルジメチルクロシラン、2-メチル-5-ヘキセニルジメチルクロシラン、17-オクタデセニルジメチルクロシラン、5-ヘキセニルメチルフェニルプロモシラン、5-ヘキセニルジフェニルクロシラン、3-ブタニルメチルジメチルクロシラン、1-オクタニルメチルジプロモシラン、5-ヘキセニルトリクロシラン（★）、7-オクタニルトリクロシラン（★）がある。

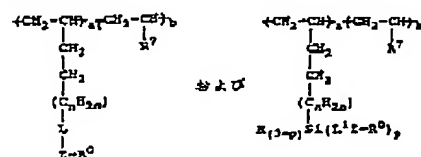
★これらのアルケニルクロロシランはペトラーク システムズ、ブリストル、PA 19007 (Petraarch Systems, Bristol, PA 19007) から入手できる。

入手でできる。
反応活性ビニルアルキルハロシラン類を使用する既述のシリル基含有マクロモノマーとは異なり、本発明のシリル基含有マクロモノマーはハロシラン終止試薬のSi-Clの反応活性ゆえに高収量で得られ、すなわち終止反応の効率が上昇する。この上昇した終止効率、ジ・トリ・テトラハロシラン終止試薬を使用し、分岐およびスターマクロモノマーの高収量を達成を容易にする。

方法1のそれぞれの開始剤分子はアルケニル基を含有するので、生成するそれぞれのリビングポリマーアニオンは、アルケニル基を



および好ましくは一般式：



を有するマクロモノマーの単位から成り、

式中 R^1 は水素または 1 から 16 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 L 、 L^1 、 n 、 p 、 R^2 、 R および z は上記に定義したものであり、

そして α および β はグラフトコポリマーに 50,000 から 10,000,000 の数平均分子重を与え、 $(\alpha + \beta)$ の 0.1 から 25 重量%、好ましくは $(\alpha + \beta)$ の 0.1 から 10 重量%を有する塊である。

エチレンおよびCH₂=CH-R' (R'は上記に定義したとおり) のアルファオレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本発明のマクロモノマーの両成分は28配位触媒を使用し行うことができる。28配位触媒系はセイモアおよびカールハー(Seymour and Carharth)。同上、第295頁に記載されている。好適な触媒系はジアル

キルアルミニウムクロリド/チタニウムトリクロリドまたは、ジアルキルアルミニウムセスキクロリド/バナジウムオキシトリクロリドである。反応は不活性媒体の存在下で、温度約-100℃から約100℃の範囲内で起こる。適当な非圧性有機媒体は、ヘキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、などがある。溶媒の量は一般的に反応物および溶媒の全重量の約10から約30重量%である。

さらに、 $(C_2H_5)_3Al$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, および BCl_3 のようなルイス酸の約1.5から8モル過剰量を、カルボニル連結基と2H結合の間の定量的相互作用を形成する複合体を形成することができる。2H結合におけるそのような複合体は当技術において新規であると思われる。

好適なアルファ-オレフィンモノマーは、限定的にはなくエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの直鎖状アルファ-オレフィンがある；そして2-メチルブテン、3-メチルヘキセン、3-メチルデセンなどのような分枝アルファ-オレフィンがある。

高圧環境を有し、好ましくはピーズ状態、パブルまたは繊維状であるポリマー、セラミック、ガラスの本発明のマクロモノマーは、クロマトグラフィー支持体上へのコーティングとして有用であり、ならびにグラフトコポリマーから誘導された（重合により）アルファ-オレフィンの新しい用途を開拓するための中間体として有用である。使用するモノマーのタイプおよび割合はコモノマーの機械的性質を決定する。アルファ-オレフィンモノマーのマクロモノマーに対する割合は、77対99.9から25対0.1重量%の範囲である。このコポリマーは構造用プラスチック、熱活性化接着剤および押し出し成型可能な低接着コーティングとして有用である。

ポリマーの“PP”は1.05から5、好ましくは1.05から3の範囲である。

前記の各用語は、ポリマー化学および他の技術者に由るものと見做され、これら用語に關するさらなる由來はポリマー化学の要領的方法 (Experimental Method in Polymer Chemistry)、ウィリーおよびサンズ (Wiley and Sons)、1981年、第3巻、“分子量平均” (Molecular Weight Averages) と表題を付けられた、第57-61頁に見いだすことができる。

ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー性モノマーの分子量分布の特性決定は従来のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により行うことができる。

ヒューレットパカード モデル1084B (Hewlett-Packard Model 1084B) は、高性能液体クロマトグラフであり、 10^4 Å, 10^5 Å, 10^6 Å, 10^7 Å, 500Åおよび100Åのサイズの5つのウルトラST702GL 87×4.6mmをすべての測定用に装備していた。試料をトルエンに溶解し、0.5マイクローメーターのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して、試料を170μlから300μlの容量で投入し、分あたり1mlの流速で40℃に保持したカラムを通して抽出した。示差折光検出器はヒューレットパカード モデル1987Aであった。このシステムはポリスチレンを標準として使用し計算された。すべてのGPC計算はヒューレットパカード モデルJ388インタグレーターならびにすべての分子量平均はポリスチレン重量分子量である。分子量平均および多分散性は標準に従って計算された。GPC試験法は“現代のサイズ排除液体クロマトグラフィー” (Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)、英題のゲル透過クロマトグラフィー、ジョセフィーおよびシンズ、1979年にさらに説明されている。

特許平6-505035(日)

一般的に、マクロモノマーがエチレン、プロピレン、ブチレンまたはアミレンと共重合された時、生成したグラフトコポリマーは特定の用途に用いられる。一般的に、1) C₁-C₄アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、高圧結晶性の圧力感受性接着剤が得られる。2) C₁-C₄アルファ-オレフィンが使用された時、高圧接着付与を化する、圧力感受性接着剤または熱活性化接着剤が得られる。そして3) C₁-C₄アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、接着剤コーティングが得られる。しかし0から40重量%のC₁-C₄アルファ-オレフィンモノマーをグラフトコポリマー中に使用して、ポリマーの性質を上記のごとく変更することが可能である。

本発明の目的および利益は、以下の実施例でさらに説明されるが、これらの実施例で述べられたそれらの特定の材料および量は他の条件および詳細と同様に本発明を不当に制限すべきものではない。

実施例

以下の詳細な記載は、アルケニル-結合マクロモノマーの調製法の実施例を含む。1から21のマクロモノマー調製法は以下に記載され、それらの分子量および多分散性は表1に与えられる。多くの実施例中のすべての部および百分率は特定しない限り重量である。コポリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透過クロマトグラフィーによって確認された。

用語の定義

数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) はポリマー試料の分子量分布の数学的記載法としてよく知られている。

多分散性、“PP”として略されるが、はマクロモノマーの分子量分布の関数であり、 M_w/M_n として定義される。一般的に本発明のこ

タイプAおよびタイプB終了試薬の合成

1 a) 5-ヘキセン酸：エカプロラクトン (40g, 0.35モル) を、500-610℃に保持された熱分解装置に加えた。ラクトンを0.5-0.6g/分の速度で加えた。25gの粗生成物を得た。生成物を炭酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムの飽和溶液 (150ml) に混合し、よく攪拌し、次にトルエンでの抽出を繰り返す。未反応のエカプロラクトンを蒸留した。水相を5%の水性酸化水素酸で酸化し、白い黄色液の形成を生じた。この液を蒸留し、トルエン (100ml) と混合し、飽和の水性塩化ナトリウム溶液 (50ml) で洗浄した。

有機相を熱水酸マグネシウム上で処理し塩基を除いた。蒸留で57-59℃/0.18mmで蒸留する生成物を22%の収量で得、スペクトル分析で5-ヘキセン酸であることを確認した。

1 b) 5-ヘキセノイルクロリド：還元剤に固定された100mlのオーガニコ、(真空入出口チューブ、および密閉保持がついている) に5-ヘキセノイルクロリドを付加した。チオニルクロリド (12g, 100mmol) を30分にわたって滴下した。反応温度を25℃に氷浴槽の手段により維持した。チオニルクロリドの添加後、蒸留で30分間、攪拌した。反応を次にガスの発生がおさまるまで75℃に加熱して、室温に冷却し、そして真空雰囲気下で12時間、攪拌した。暗く茶色の液体を蒸留して検量している85%収量の生成物を得た。スペクトル分析で所望の5-ヘキセノイルクロリドであることを確認した。

タイプCおよびタイプD終了試薬の合成

2 a) 5-ヘキセニルジメチルクロシラン：すべてのガラス容器およびシリコンを110℃で一晩乾燥した。1.5-ヘキサジエンおよびジメチルクロシランを使用前に室温下で蒸留した。還元剤を5つのガラスコ、密閉 (aspirator)、密閉保持、パラフィン栓

特表平6-505035 (9)

バブラー(bubbler)に繋がれた真空入出口がついている)に5-ヘキサジェン(8.3g, 100mmol)およびジメチルクロロシラン(4.7g, 50mmol)を付加した。白金触媒溶液(キシレン中 3.5%Pt)(100ppm)を反応混合液に加え、60℃に維持し、シリジンを隔壁に設置した。混合液を数時間攪拌した。反応速度はガスクロマトグラフにより追跡した。反応の終わりに、56℃/0.23mmで蒸留する所望の生成物を56%の収量で得た。

3 b) 3-ブチニルジメチルクロロシラン: 手順は上記に記載されたものと同様である。19.6g(166mmol)の1, 7-オクタジエン、および100ppmの白金触媒溶液(キシレン中 3.5%Pt)を真空下で運送した。運送温度で 8.0gの(85mmol)のジメチルクロロシランを滴下した。混合物をさらに数時間攪拌した。完了、すなわち反応をガスクロマトグラフで監視した。反応を速くして真空雰囲気下で維持した。混合物を真空蒸留し、48-50℃/0.19mmで蒸留する生成物を50%の収量で得、無水状態に保存し、内部オレフィンへの異性化を防いだ。

3 c) 5-ヘキサニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。8.4g(100mmol)の1, 5-ヘキサジェンを白金触媒(100ppm)とともに運送した。混合物に 5.7g(50mmol)のメチルクロロシランを30分間わたって滴下した。反応の完了はガスクロマトグラフで監視した。65℃/0.22mmで蒸留する生成物を58%の収量で得た。

3 d) 7-オクタニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。56℃/0.1mmで蒸留する生成物を48%の収量で得た。

3 e) 3-ブチニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。35-38℃

で得た。化合物の同定はガスクロマトグラフィー(GC)および¹H NMRで確認した。

3 d) 4-ペンテニルリチウムの調製: 4-ペンテニルリチウムを50mmolのビス-(4-ペンテニル)水素を含む100mLのヘキサン中の1.5gのリチウム分散物(0.22mmol)を反応させて調製した。反応をガスクロマトグラフィーで監視した。蒸留により、80℃での測定により指示されるように大量の4-ペンテニルリチウムを得た。

変換スチレンモノマーの調製

4 a) 4-(トリメチルシリル)スチレン:

乾燥テトラヒドロフラン(THF)(40mL)中のトリメチルクロロシラン溶液(7.82g, 72.4mmol)を90分間わたって、(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリド溶液(100mLのTHF中の72.4mmolの4-ビニルフェニルクロリド10g、および100mmolのマグネシウム2.43gから調製された)に滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で、真空雰囲気下で20時間攪拌した。粗生成物を45-48℃/0.5mmでの直接蒸留により45%の収量で得た。

4 b) 2-プロポキシジメチルクロロシラン: 100mLのn-ヘキサン中のインプロパノール(12.04g, 200mmol)およびトリブチルアミン(80.3g, 200mmol)をゆっくりと100mLのn-ヘキサン中のジメチルクロロシラン(26.78g, 200mmol)の懸濁液に、0℃で90分間わたって、真空雰囲気下に添加した。混合物を室温で6時間攪拌した後、白色懸濁液を減圧下でヘキサンで洗った。混合した溶液を分液の(fractionally)に蒸留して、35℃/10mmで蒸留する所望の生成物を24%の収量で得た。

4 c) 4-ビニルフェニルジメチル-2-プロポキシシラン: 乾燥THF(50mL)中のインプロパキシジメチルクロロシラン(15.2g,

0.5mmで蒸留する生成物を37%の収量で得た。



2 f) 7-オクタニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。48-49℃/0.15mmで蒸留する生成物を38%の収量で得た。

アルケニル炭化水素の合成

3 a) ビス(3-ブチニル)水素の調製: 3-ブチニルマグネシウムプロピドの溶液(187mmolの1-ブチニル-3-ブチン25g、および208mmolのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフラン溶液から調製)に、テトラヒドロフラン中の83mmol塩化水素25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した; 生成物を蒸留してビスブチニル水素を60%の収量で得た。所望の生成物の収量はガスクロマトグラフィー(GC)および¹H NMRで確認した。

3 b) 3-ブチニルリチウムの調製: 3-ブチニルリチウムは、1.5gのリチウム(0.22mmol)を50mmolのビス-3-ブチニル水素を含む100mLのヘキサン中に分散して調製した。反応をGCで監視した。蒸留により、80℃での測定により指示されるように大量の3-ブチニルリチウムを得た。

3 c) ビス(4-ペンテニル)水素の調製: 4-ペンテニルマグネシウムプロピドの溶液(189mmolの1-ブチニル-4-ペンテニル25g、および208mmolのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフランから調製)に、50mLのテトラヒドロフラン中の83mmol塩化水素25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した; 生成物を蒸留して3-ブチニル水素を67%の収

100mmol)を(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリドの溶液(100mLの乾燥THF中の4-ビニルフェニルクロリド(13.85g, 100mmol)とマグネシウム(3.0g, 125mmol)から調製)に、1時間間わたって滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で18時間間わたって攪拌した。45-48℃/0.2mmで蒸留する所望の生成物を45%の収量で得た。

4 d) 4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: 4-アミノスチレン(11.8g, 88mmol)およびヘキサメチルジシラン(32g, 200mmol)を125℃で3時間攪拌した。未反応のヘキサメチルジシランを真空下で除去した。51-54℃/0.18mmで蒸留する所望の生成物を85%の収量で得た。その組成を分光分析で確認した。

4 e) 4-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: THFのジエチルマグネシウムプロピド溶液(0.5M, 150mL)中に、4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン(8.4g, 44mmol)を攪拌しながら加えた。混合物を40℃で16時間攪拌した。生成した溶液にトリメチルシリルクロリド(18g, 120mmol)を加え、そして混合物を室温で6時間攪拌した。分液の蒸留により、45-48℃/0.32mmで生成物を55%の収量で得た。生成物は分光分析で所望の化合物であると確認された。

4 f) 4-(2-(tert-ブチルジメチルシリル)オキシエチル)スチレン: 4-ビニルフェニルエタノール(15g, 101mmol)をわずかに過剰のtert-ブチルジメチルシリルクロリド(18g, 120mmol)とDMF中のイミダゾールの存在下で30℃にて5時間攪拌させた。次に水を加えて、混合物をクロロホルムで抽出した。クロロホルム相を Na_2SO_4 上で乾燥し、溶液を蒸留により除去した。粗生成物の分液蒸留により、55℃/0.25mmで蒸留する65%の収量で得た。

特表平6-505035 (10)

を単離し、分光分析で所望の化合物であると確認した。

実施例 1

方法 1 によるマクロモノマーの合成

反応モノマー単位（「反応単位」、終止の化学タイプ（「終止」、分子量（千に切り上げ）および多分散性（「多分散性」）の符号を表 1 に与える。

マクロモノマー 1（比較例）

約 15,000 の数平均分子量を有するアクリル酸-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。5 リットルの、4 つガラスコ（温度計、機械的攪拌棒、隔壁、ティーン-スタークトラップ（Dean-Stark trap）、および凝縮器を取り付けている）に 1200 g の試薬級トルエンを付与し、そこでゆるやかなアルゴンガスで保護した。少量部（150 g）のトルエンをトラップを通じて除去し、系から水を除去し、残るトルエンは約 1050 g であった。

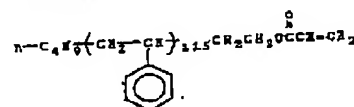
スチレンモノマーを初めにフルゴンで 200 メッシュのシリカゲルに濾して精製し、次にこのスチレンモノマー 104 g を反応フラスコにシリングで隔室を通して導入し、トルエン中に 10 重量 % のスチレンモノマー溶液を作った。この溶液を 50°C に維持した。ヘキサンの 1.4 M ノーブチルリチウム溶液がモノマー溶液に 5 から 10 滴、強い黄色となるまで滴下して加え、これは反応が不純物を有して完了したことを示す。5.15 mL の溶液を急激に加え、発熱反応を引き起こした。フラスコの内容物を 60°C に維持した。

モノマーの消費割合をガスクロマトグラフィーで追跡した。反応は本質的に 1 時間以内で完了した。反応をさらに 2 時間行い、モノマーのポリマーへの完全な転換を確認した。内容物を 35°C に冷却した。エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチルリチウムが有するオレンジ色が完全に消えるまで、溶液を 15 分間

空気に曝した。反応を新しく調製した 5 mL のアクリロイルクロリドで定めた。反応混合物を定容でさらに 2 時間反応させた。

生成したマクロモノマー溶液は容量が約 1/3 に減少し、大過剰のイソプロパノールへ滴下して加えられた。沈殿したポリマーを大きな攪拌漏斗で回収して、環境条件で一晩乾燥し、さらに 65°C で 24 時間、揮発空気で乾燥し、最終的に真空中で完全乾燥した。

ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量 (\overline{M}_n) が 12,500、重量平均分子量 (\overline{M}_w) が 13,750 であり、ならびに多分散性 (po) は 1.1、構造は：



であることが判明した。

マクロモノマー 2、タイプ B 終止

約 10,000 の数平均分子量を有する 5-ヘキサノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製し、これは概してマクロモノマー 1 の調製に関する上記手順に従った。しかしこのモノマーの調製においては、15 g (144 ミリモル) のスチレンを 150 g のトルエンを含むフラスコに加え、10 重量 % の溶液を生成した。溶液を約 80°C に加熱し、ヘキサンの 1.4 M ノーブチルリチウムを強い黄色になるまで滴下して、次にさらに 1.7 mL のノーブチルリチウムヘキサンの溶液を急激に加えた。反応混合物は反応を通じて 80°C に維持された。約 3 時間後、溶液を 35°C に冷却し、エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチルリチウムのオレンジ色が完全に消えるまで、溶液を 15 分間急速に曝した。反応を 0.588 mL (4.494 ミリ

モル) の 5-ヘキサノエート-末端ポリクロリドで急冷した。マクロモノマーポリマー溶液は容量が減少し、上記のごとくポリマーを比較させ、乾燥した。

ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量が 9,964、重量平均分子量が 10,581 であり、ならびに多分散性は 1.06、構造は：



であることが判明した。

このマクロモノマー (3 g) および 0.03 g のジクミルベルオキシド 200 目トルエンに溶解し、そして 100 g の 100 から 300 目の多孔性を有するクロマトグラフィー級シリカ（アルドリッチ化学社から入手）をこの溶液に加えた。溶液を約 1 時間蒸発し、乾燥し、乾燥したビーズは 150°C に 3 時間加熱され、ビーズ上に分光分析で確認されるようにマクロモノマーの重合を行った。処理したビーズは、タンパク質および高沸点有機化合物用のクロマトグラフィーカラムとして有用であることが分かった。

マクロモノマー 3 a、タイプ B 終止

約 5,000 の数平均分子量を有する 10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーをマクロモノマー 1 の調製に関する上記手順に従って調製した。スチレンモノマー (30 g、288 ミリモル) を 375 g のトルエンに加え、7 重量 % の溶液を生成した。ヘキサンの 1.4 M ノーブチルリチウムをモノマー溶液に加え、マクロモノマー 1 について記載したように反応を進めた。反応を 3.6 g の 3 倍量過剰の 10-ウンデセノイルクロリドで定めた。生成したマクロモノマーの分析値は以下のごとくである： \overline{M}_n = 4750、 \overline{M}_w = 5564、および po = 1.2。

マクロモノマー 3 b、タイプ B 終止

約 10,000 の数平均分子量を有する 10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、3 a のマクロモノマーの分子量の約 2 倍のポリマー性マクロモノマーを製造するために、すなわち 10,000 となるように選択した以外、手順はマクロモノマー 1 を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： \overline{M}_n = 10,054、 \overline{M}_w = 13,272、および多分散性は 1.32。

マクロモノマー 3 c、タイプ B 終止

約 13,000 の数平均分子量を有する 10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約 13,000 の分子量のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー 3 a を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： \overline{M}_n = 13,058、 \overline{M}_w = 14,564、および多分散性は 1.11。

マクロモノマー 3 d、タイプ B 終止

約 18,000 の数平均分子量を有する 10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約 18,000 の分子量のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー 3 a を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： \overline{M}_n = 18,060、 \overline{M}_w = 20,254、および多分散性は 1.12。

特表平6-505035 (14)

マクロモノマー-4、タイプBの終止

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート末端ポリイソブレンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、イソブレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同一であった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\overline{M}_n=9,150$ 、 $\overline{M}_w=12,090$ 、および多分散性は1.24。このマクロモノマー（2g）および0.3gのジクミルペルオキシド触媒を200mlのトルエンに移し、そして100mlの2ipcoateビーズに充填し、150℃で3時間加熱することにより反応させた。これらのビーズは、タンパク質分離用クロマトグラフィー支持体として使用された。

マクロモノマー-5

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート末端ポリシルセンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、シルセンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-8を調製するために使用したものと同一であった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\overline{M}_n=9,869$ 、 $\overline{M}_w=13,300$ 、および多分散性は1.35。

実験例2

方法1、終止タイプBによるマクロモノマーの合成

マクロモノマー-2

約2,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2つ口フラスコ（窒素置換器、冷却器および隔壁を

した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-8（ランダムコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを、所望の分子が得られるようにリチウム開始剤および各モノのステレンおよびイソブレンモノマー（当量比）を選択すること以外、マクロモノマー-6と同じように調製した。ランダムコポリマーを有するマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-9（ブロックコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを調製した。スチレン、5g（48ミリモル）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M ロープチルリチウム溶液を約5から10滴モノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのロープチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応を反応中60℃に維持した。スチレンモノマーを消費した時、環境温度に冷却した。第二モノマーのイソブレン（5g）を連続的に加えた。反応を3-倍モル過剰の7-オクタニルジメチルクロロシラン（0.5g）で急冷した。反応はさらに18時間開栓して、定量的な終止を確実にした。溶液は容量が減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分子量データを表1に上げる。

マクロモノマー-10

約11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（1-ブチルスチレン）マクロモノマーを調製した。

取り付けている）に乾燥アルゴンでパージし200gのトルエン（溶液の5重量%）中の10gスチレンを付加した。この溶液を約60℃に加熱し、ヘキサン中の1.4M ロープチルリチウム溶液2.8mlを固い黄色となるまで滴下して加え、次にさらにヘキサン中のロープチルリチウム3.3mlを溶液に加えた。反応混合物は反応を導いて約60℃に維持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。反応は本質的に2時間行った。反応混合物を35℃に冷却し、2.3gの3-倍モル過剰の5-ヘキセニルジメチルクロロシランを加え急冷した。溶液は容量が減少し、マクロモノマーを沈殿させ、マクロモノマー-1に乾燥されたように乾燥した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ \overline{M}_n ）が2,100、重量平均分子量（ \overline{M}_w ）が2,243、および多分散性が1.07であることが判明した。このモノマーで調製したクロマトグラフィービーズもタンパク質の分離に有用であった。

マクロモノマー-6より5.4

約4,000、8,000、および14,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを、リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記ポリマー性モノマーを製造するように選択する以外、手順はマクロモノマー-6を調製するために使用したものに依って製造した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-7および7b

8,000、および11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記分子量を与えらるるに選択した以外、マクロモノマー-6を調製する手順と同じであった。製造したモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析

した。結果を表1に示す。

carb-ブチルスチレン（10g、62.5ミリモル）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に10重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M ロープチルリチウム溶液をモノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのロープチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応は反応中60℃に維持した。反応が完了した時、混合物を35℃に冷却した。3-倍モル過剰の7-オクタニルジメチルクロロシラン（0.5g）が加えられた。反応はさらに18時間開栓して、終止反応を完了した。溶液は減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。以下の分析値を与えた： $\overline{M}_n=11,373$ および $\overline{M}_w=13,485$ 、および多分散性は1.18。

マクロモノマー-11

約10,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリビニルトルエンマクロモノマーを、マクロモノマー-10に説明した手順に従って調製した。反応フラスコへの付加は、175gトルエン、10g（135ミリモル）ビニルトルエンおよび1.14mlの1.4M ロープチルリチウム-ヘキサン溶液であり、0.98gの7-オクタニルジメチルクロロシランを添加してリビンジポリマーを終止し、マクロモノマーを形成した。マクロモノマー分析は、以下の通り： $\overline{M}_n=9,521$ 、 $\overline{M}_w=12,540$ 、および多分散性は1.32。

マクロモノマー-12、13、14および15

複数の7-オクタニルジメチルシリル-末端マクロモノマーを、以下の一般的手順により調製した。100mlの3-口フラスコに50mlのトルエンおよび5gの官能性低分子スチレンを付加した。内容物を78℃に維持した。ロープチルリチウム（1.4Mを1.8ml）を低温で加え、表1に示される分子量を有するマクロモノマーを生成した。混合物を7-オクタニルジメチルクロロシランで終止した。反応混合物

をゆっくりと35℃に暖めて、その温度を2時間以上維持した。このマクロモノマーを大過剰のメタノール添加液には酸により回収した。それらをトルエンに溶解して、メタノール中で沈殿させ、不溶性条件下で乾燥した。NMR分析では、すべての場合について、60モルパーセントのカップリングを示した。これらのマクロモノマーの分子数は表1に述べられる。

マクロキノマ-16

各成分(arm)の数平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの数平均分子量が約10,000を有する5-ヘキセニルメチルシリル-末端二-酸(dio-acid)ポリスチレンマクロモノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2つ首フラスコ(磁気攪拌器、攪拌器および隔壁を取り付けている)に乾燥アルゴンをバージストルエン(200g)中の昇昇スチレン(10g)を付与した。1.4mlの1.4Mのニブチルリチウム増液を添加し反応を3時間続行した。反応の進行を反応混合物のGC分析で監視した。その後、終止試薬である5-ヘキセニルメチルジクロロシラン(0.172g、0.397ミリモル)を導入し、反応混合物を35°Cで一晩攪拌した。生じたマクロモノマー溶液をメタノール中に強く加拌して沈殿させた。マクロモノマーはさらにマクロモノマー1の精製について与えられた手順に従い精製された。ゲル浸透クロマトグラフィーにより、数平均分子量(M_n)が9,584、重量平均分子量(M_w)が12,060であることが判明し多分散性は1.26であった。

२२८३/३-१७

各炭の炭平均分子量が約5,000、およびポリマ-性モノマーの炭平均分子量が約10,000を有する7-オクテニルメチルシリル-末端ニ-脱ガリスチレンマクロモノマーを、リチウム開始剤および終止剤を所望の分子量を与えるように選択する以外はマクロモノマー-16

モノマーの消費は約3時間以内に完了した。反応はさらに18時間行
った。反応を過剰のメタノールで終止した。揮発容量が減少し、上
記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これ
を回収乾燥した。分析的结果は以下の通り： \bar{M}_n -11,570、 \bar{M}_w -
14,576、および多分散性は1.25。構造的分析で精製物が $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{A}$ であることを確認した。

マクロン / 7-20b

於 22,000 の数平均分子量を有する 3-ブチニル末端ポリスチレンマクロモノマーを上記マクロモノマー 20 に記載された手順に同じ手順した。スチレンモノマー (15 g, 144 ミリモル) を 200 g のシクロヘキサンに加えて、7.5 重量% のモノマー溶液を作った。ヘキサン (9.7 mL) 中の 0.07 のメル 3-ブチニルチウム溶液を、モノマー溶液に加え、マクロモノマー 20 について記載されたように進行させた。反応を過剰のメタノール添加により終止し、マクロモノマーが析出し、上記のように精製した。NMR の主成分分析では $M_n = 22,000$ であることを示した。

マクロブノール-21

約11,000の数平均分子量を有する4-ベンチルリチウム-末端ポリスチレンマクロモノマーを調製した。手順にマクロモノマー20bの約半分の分子量のポリマー性モノマーを与えるようにリチウム開始剤およびスチレンモノマーを選択する以外はマクロモノマー30aを調製するに使用した手順と同じであった。生成したマクロモノマーを、ゲル透過クロマトグラフィーにより分析して以下の結果を与えた： $\bar{M}_n=11,345$ 、 $\bar{M}_w=14,764$ および多分散性は1.30。

特表平ヒ-505035 (12)

について四角された手順により調製した、マクロモノマーは上記の
手順で精製した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子
量 (\bar{M}_n) が10,376、重量平均分子量 (\bar{M}_w) が19,465であることが判
明し多分散性は1.29であった。

マクヒモノマー1月および19

5-ヘキセニルシリル-末端および7-オクタニルシリル-末端
三-腕(three-armed)ポリスチレンマクロモノマーを、マクロモノ
マー-15について既述された手順により調製した。この合成において
は、各腕の分子量は約5,000、約15,000およびマクロモノマー全分子量が所望
された。これらの合成に使用した終止試薬は、5-ヘキセニルシリ
クロロシランおよび7-オクタニルシリクロロシランであった。ブ
チルリチウムの塩基に因しては1/3モルの終止試薬を加えた。ゲ
ル透過クロマトグラフィーにより、二-腕および三-腕マクロモノ
マー混合物が判別した(参り参照)。

方法Ⅱによるマクロモルターの合成

マクロモノマー20.9

約 32,000 の数平均分子量を有する 3-ブテンリチウム-主鎖ポリスチレンマクロモノマーを調製した。ステレン (15 g, 144 ミリモル) を無水条件下で、反応フラスコ中の 200 ml のシクロヘキサンに加えて、溶液中に 7.5 重量 % のモノマー溶液を作った。ヘチサン中の 3-ブテンリチウム溶液 (0.07 モル) を 5 から 10 滴、モノマー溶液に加え、不純物を蒸去し、次に 19.7 ml の 3-ブテンリチウム溶液を加え、5 分で急速に加えた。反応温度をゆっくりと 80 °C まで上げて、反応工程を通じてこの温度を維持した。リビングポリスチリリチウムイオン形成は、sec-ブチルリチウムよりもこの溶液の方が速かった。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。ステレン

成分		単位	分子重 (M_w)	多分散性 (η)
1	スチレン	アクリレート	13,000	1.10
2	スチレン	6-ヘキセノイル	11,000	1.06
3a	スチレン	10-ウンデセノイル	6,000	1.20
3b	スチレン	10-ウンデセノイル	13,000	1.22
3c	スチレン	10-ウンデセノイル	15,000	1.11
3d	スチレン	10-ウンデセノイル	20,000	1.12
4	イソブレン	10-ウンデセノイル	10,000	1.24
5	ミルセン	10-ウンデセノイル	10,000	1.35
6a	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	2,000	1.07
6b	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	5,000	1.24
6c	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	10,000	1.26
6d	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	18,000	1.32
7a	スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.16
7b	スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	13,000	1.42
8	スチレン- イソブレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.28
9	スチレン- イソブレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.31
10	tert. ブチル スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	13,000	1.18
11	ビニルトルエン	7-オクタニルジメ チルシリル	13,000	1.32

特許平6-505035 (13)

コポリマー番号	原料単位	表1 (組成)		分子重 (M_n)	多分散性 (PDI)
		水	油		
12	(4-ビニルフェニル)ジメチルシリルエチレン	7-オクタニルジメチルシリル		5,000	2.23
13	(4-tert-ブチル-2-メチル-5-エチルフェニル)ジメチルシリルエチレン	7-オクタニルジメチルシリル		6,000	2.57
14	4-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ)ステレン	7-オクタニルジメチルシリル		9,000	3.13
15	4-(トリメチルシリル)ステレン	7-オクタニルジメチルシリル		12,000	1.32
16	ステレンシリル	5-ヘキセニルメチル		10,000	1.26
17	ステレンシリル	7-オクタニルメチル		13,000	1.23
18	ステレン	5-ヘキセニルシリル		15,000	1.56
19	ステレン	7-オクタニルシリル		18,000	1.48
20	ステレン	3-ブチニル		15,000	1.25
21	ステレン	4-ペンチニル		15,000	1.30

エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1、

タイプBのマクロモノマーとのグラフト共重合

B a) エチレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート

(マクロモノマー-3a)との共重合

この実施例ではポリエチレン骨格およびポリステレン側鎖を有するグラフトコポリマーの調製法を説明する。(ポリステリル)エチ

B c) エチレンと(ポリイソブレンリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a)との共重合

コポリマーを調製するためにイソブレンマクロモノマー (マクロモノマー-3a) を使用する以外は、実施例B a)の手順を繰り返した。供給物中のエチレン対マクロモノマーの重量比は95対5であった。

B d) プロピレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a)との共重合

コポリマーを調製するために95gのプロピレンおよび5gのマクロモノマーを使用する以外は、実施例B a)の手順を繰り返した。

B e) 1-ヘキセンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a)との共重合

5gの(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a) を20gのトルエンに2-首フラスコ (アルゴン出入口およびゴム型隔壁がついている) 中で溶解した。1.0ml (1.8M) のジエチルアルミニウムクロリドをマクロモノマーに加えて、マクロモノマー-Zn触媒配位体を形成した。乾燥ケトル (kettle; 攪拌機、アルゴン出入口が装備されている) 中に95gの1-ヘキセンとマクロモノマーおよび480gの乾燥トルエンを付与した。マクロモノマー溶液をアルゴン下でケトルにカニエール注入した。混合物 1.0ml の1.8Mジエチルアルミニウムクロリドおよび0.11gの AlTiCl_3 から成るZn触媒により開始した。触媒中のAl対Tiのモル比は、5:1であった。重合はわずかな発熱を伴って進行した。3時間後、メタノールを加えて、触媒を不活性化した。メタノールをデカントしてコポリマーから除去し、さらに、粘着性のある無色のコポリマーをさらに過剰のメタノールで洗浄し、残存する触媒を除去した。コポリマーを0.25%のIrgasox 1010で安定化し、80-70°Cで真空乾燥して一定質量にした。コポリマーの収量は68g (88%収率) であった。

ル 10-ウンデセノエート (2.5g) マクロモノマー-3aを20gの乾燥トルエンに2-首の 100ml丸底フラスコ中 (これにはアルゴン入口、およびゴム型の隔壁が附いている) で溶解した。トルエン中の1.0mlのジエチルアルミニウムクロリド (1.8M) をマクロモノマーに加えて、マクロモノマーとZn触媒の第1金属成分とから成る配位体を形成した。この配位体を、攪拌機およびアルゴン出入口が附いた乾燥加圧反応槽に移した。反応槽に240gの乾燥トルエン、トルエン中の1.0ml (1.8M) のジエチルアルミニウムクロリド、および0.1gの AlTiCl_3 (アルミニウム活性化還元チタニウムトリクロライド、ウエストポート、CNのスタウファー化学社から市販されている (Stauffer Chemical Co. Inc.; Westport, CN) を付与した。Zn触媒中のAl対Tiのモル比は、5.5対1であった。反応槽を4.5gのエチレンガスで加圧した。共重合は発熱反応であり、反応の温度を50°Cに上昇させた。2時間の反応の後、反応混合物をメタノールで不活性化した。粉末化したコポリマーをトルエンで洗浄して未反応のマクロモノマーを除去した。残渣物が無いことからポリオレフィンコポリマー中のマクロモノマーが組み入れられたことを示した。このコポリマーをメタノールで乾燥槽に移した。コポリマーを不活性化剤である Irgasox 1010 (チバガイギーから市販されている) (0.25重量%) で安定化させ、60-70°Cの真空オーブン中で乾燥し一定質量にした。約42gのコポリマーが回収された。ポリマーの粘度から推定されたコーティングは、大気中で耐熱性であった。

B b) エチレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a)との共重合

触媒系をバナジウムオキソトリクロリドおよびジエチルアルミニウムセスキクロリド (そのV対Alの比は5.5対1) に変更する以外は実施例B a)の手順を繰り返した。

粘着性のコポリマーは、重量スキャンニング熱法 (differential scanning calorimetric; DSC) によりポリ (1-ヘキセン) からの-42°Cの T_g 、ポリステレンからの85°Cを有した。図2はコポリマー中のポリステリルグラフト化した部分のため、相転移温度 T_m 20°Cを示す。

B f) 1-オクタテンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3a)との共重合

エチレン対マクロモノマーの重量比が80対20である以外は実施例B a)を繰り返した。AlとTiとの間の比は1対1であった。コポリマーの収量は57%であった。

実施例4

エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1、タイプB、
非マクロモノマーとのグラフト共重合

B a) エチレンと5-ヘキセニルジメチルシリルポリステレン (マクロモノマー-5a)との共重合

5-ヘキセニルジメチルシリルポリステレン (2.5g) を10gの乾燥トルエンに、乾燥加圧反応槽 (攪拌機および熱電対を装備) 中で溶解した。反応槽に240gの乾燥トルエン、0.12gの AlTiCl_3 、および1.0mlの1.8Mのジエチルアルミニウムクロリドを付与した。Zn触媒中のAl対Tiのモル比は、2.9:1であった。反応槽を約47.5gのエチレンガスで加圧した。重合はわずかに発熱性であった。反応は25°Cで18時間維持された。触媒は少量のメタノールを加えて、不活性化された。コポリマーをトルエンで洗浄し、未反応のマクロモノマーを除去した。抽出しうる物質にはマクロモノマーが含まれていなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込まれたことを示す。コポリマーからトルエンをデカントし、粉末状態で無色のコポリマーをさらにメタノールで洗浄して残存する触媒

特表平6-505035 (14)

を除去した。コポリマーを0.25%のIrganox 1010で安定化し、真空乾燥して一定重量にした。コポリマーの収量は42g (84.6%収量)。

9b) 1-オクタセンと7-オクタニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-オクタセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを83%の収量で得た。図1はコポリマー中のポリスチレングラフト化した基のため、相変態化ドメイン10を要す。

9c) 1-オクタセンと7-オクタニルジメチルシリルポリ(4-ビニルフェニル)ジメチル3-プロポキシシラン (マクロモノマー12) の共重合

コポリマーを調製するために、9gの1-オクタセン及び1gのマクロモノマー12を使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、4:1であった。コポリマーを54%の収量で得た。

9d) 1-デセンと7-オクタニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを55%の収量で得た。

9e) 1-オクタセンと7-オクタニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタセン及び2.5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを45

%の収量で得た。DSC分析は二つの顕著なT_g値を示した。第一はポリ(1-オクタセン)のための(-33℃)、そして第二はマクロモノマーのための(+96℃)。

9f) 1-オクタセンと7-オクタニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタセン及び2.5gのマクロモノマー(マクロモノマー7a)を使用した以外は、実施例7の手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを48%の収量で得た。

実施例5

方法IIのマクロモノマー-2アルファニオレフィンとのグラフト共重合

1-オクタセンと30-デニルポリスチレン(マクロモノマー20a) との共重合

以下の反応物を次の順序で反応槽に付与した:

100gの乾潤トルエン、95gの1-オクタセン、5gの3-ブチニルポリスチレン(マクロモノマー20a)及び0.1gのAlTCl₃触媒。共重合は1.10atmの1.8Mジエチルアルミニウムクロリドをゆっくりと添加することにより開始した。反応を25℃に18時間維持した。触媒は少量のメタノールによって不活性化された。ポリマーを66%の収量で得た。生成したポリマーを過剰のメタノール中の状態により分離し、それは25℃のヘキサン溶液中で5.7g/gの内相粘度を有した。図3はコポリマー中のポリスチレングラフト化した基のため、相変態化ドメイン30を要す。

本発明の種々の修飾、変更は本発明の精神から逸脱する事なく当業界で明白なものとなるであろう。なほに本明細書で説明した発明的な価値は不日に限定されるべきではないことが理解されるであ

らう。

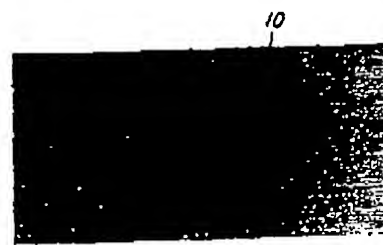


FIG.1

特表平6-505035 (15)

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の7第1項)

平成5年5月17日

特許庁長官 藤 生 渡 殿

1 特許出願の表示

PCT/US91/07850

2 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子重合モノマー

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55138-2421、セント
ポール、ポスト・オフィス ボックス 33427、
スリーエム センター名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号新虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0721

氏 名 弁護士 (7709) 宇 井 正 一



5 補正書の提出年月日

1992年5月8日 (受理日)

6 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1 通
(外 2 通)

特許(内容に変更なし)

請求の範囲

(1992年5月8日 (92.05.08) に国際事務局により受理;
もとの請求の範囲1-10は補正された請求の範囲1-10 (5頁) に
置き代わる)

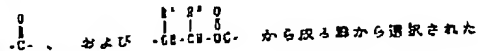
1. 式

a) $R^1-Z-L-C_nH_{2n+1}-CH_2CH=CH-CF_3$ b) $(R^1-Z-L')_2R^{11}-(1-10)51-C_nH_{2n+1}CH_2CH=CH-CF_3$ c) $H_2C=CHCH_2CH_2C_nH_{2n+1}-ZH$

(式中、 R^1 は2から20個の炭素原子を有する飽和または不飽和の直鎖炭化水素、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素であり、

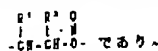
Zは重合されたエチレンアレンおよび共役ジエン反復単位の少なくとも一方を含む二価のポリマー性基であり、

Lは



から成る群から選択された二価の連結基であり、

L'は配位結合または二価の連結基、



各 R^1 および R^2 は独立して水素または1から4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基または R^1 と R^2 の両方が、それらに結合している炭素原子と一緒に5から6個の炭素原子を含む環を形成しており、

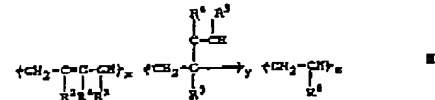
各 R は、6から10個の炭素原子を有するアルキル基、および5から10個の炭素原子を有する環状炭化水素基から選択された一価の炭化水素基であり、

p は1、2または3の値を有する整数であり、

n は0から15の整数である)

のいずれかを有するマクロモノマー、

2. Zがホモポリマー性基、またはZが一階式:



を有する二価のランダムまたはブロックポリマー性基、

式中、各 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して水素、フェニル、1から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり ($n^1 + n^2 + n^3$ は合計で16個の炭素原子より大きくなることはない)、または各 R^1 、 R^2 および R^3 の任意のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの5から6個の炭素原子環を形成し、

R^4 は任意の1から14個の炭素原子を有する飽和アルキル基、トリアルキルシリル、2、2-ジアルキルアルコキシシリル、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された6から18個の炭素原子を有するアリール基、および1、1-ジメチルエトキシカルボニルであり;そして

x、y および z は、x、y および z の合計が10から300の範囲にあるとすれば、それぞれ0から300の間の値を有する数で

拆表平6-505035 (18)

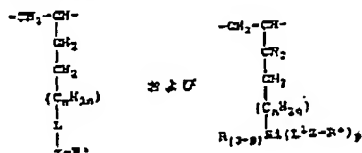
ある。
地球項上に記載の高分子モノマー。

3. 上記エチルアレーンモノマーがスチレンである請求項1または2に記載のマクロモノマー。

4. 式



を有する単位および式！

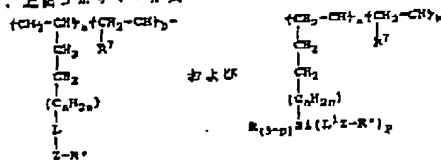


四ひとつを有する單位

式中、 L 、 L' 、 Z 、 R^+ 、 R 、 α および p はすでに定義したものであり、ならびに R^+ は水素、1から16個の炭素原子を有するアルキル基である。

をむむコボリマ〜。

5. 上記のポリマーが式



を有する酸ハライド終止剤と反応させて式

$$\text{H}^{\text{O}}-\text{Z}-\text{I}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$$

を有するマクロモノマーを提供し

(式中、 R^* 、 Z 、 L 、 a 、 R' および R'' は上記に定義したものである)。

左邊。

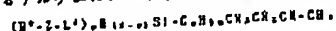
式 1.5.11 含有するポリマー性金属塩を含む添加剤を、任意に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、或



を有するアルケニルハロシラン終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

(式中、 R^* 、 Z 、 l^1 、 R 、 n および p は上記に定義したものである、そして X はハロ原子である)。

方法五

方法 3
アルケニルリチウム鹽化物を含む添加剤を共役ジエンおよびエ
テニルアレーンのうちの少なくとも一方と反応させて、アルコール
での反応により補止するリビングポリマーを形成して、或



を有するマクロモノマーを提供し、

乙はすでに上記に定額したものであり：そして

b) 上記マクロモノマーをエチレン不飽和モノマーで Ziegler-Natta 触媒の存在下で重合してコポリマーを提供する、

の少なくともひとつを有し、

式中的、 a および b は 50,000 から 10,000,000 の数平均分子量を
テラフトコポリマーに提供し、且つ $(a+b)$ の 0.1 から 25 パ
ーセントの値を有する数であり、そして

し、 L^1 , Z , Π^0 , Π , R^2 , n および p はすでに定数となつてゐる。

請求項 4 に記載のコポリマー。

5. 1-オクテンおよび1-オクテニルジメチルシリルポリステレンに由来する単位を含有する請求項4または5に記載のコポリマー。

7. 構造用プラスチック、熱硬化性樹脂用接着剤および接着性コーティングである請求項4ないし6に記載のコポリマー。

1. 支持体上に該環境のないしに記述のマクロモノマー層を有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

3. 上記支持体がビーズ、ペブルまたは編織状膜であるポリマー、セラミック、またはガラスである複合膜に記号の製品。

10. a) 以下の方法 1, 2 および 3 により請求項 1 ~ 3 に記載の
高分子モノマー（マクロモノマー）を調製し、

方法 1

式 2.2.11 を有するポリマー性金属塩を含む触媒剤を、任意



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



工種から成るコポリマーの製造方法。

特 許 平 6-505035 (17)

世界の戦局 読書(内容に変更なし)

改正書の国訳文拠出書
(修井後第184巻のB)

平成5年5月17日

機肝序墨宮 解 生 運 聖

- 1 特許出願の表示
FCT/US 61/07650
- 2 発明の名称
リビングポリマー由来の高分子鎖モノマー
- 3 特許出願人

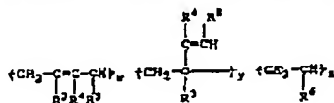
氏 所 アメリカ合衆国、ネブラスカ 55133-8427, セント
 アモリール、セントジョー
 スリーエム センター ボックス 38427,

名 称 ミネソタ マイニング アンド
 マニュファクチャリング カンパニー

- 4 代理人
住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号野光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0771
氏名 井野士 (7709) 字 井 正 一
(外4名)
- 5 補正書の提出年月日
1982年7月10日
- 6 補正書の届出
補正書の届出文
- 特許庁
55.17
図解出願

1 週
(砂 5 立型)

n は 0 から 15 の整数である)
のいずれかを有するマクロモノマー

2. Z が水素ポリマー-性基、または Z が一般式、

を有する二箇のランダムまたはブロックコポリマー性基、

式中、各 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して水素、フェニル、から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル系であり ($R^1 + R^2 + R^3$) は合計で16個の炭素原子より大さくなることはない)、または各 R^1 、 R^2 および R^3 の任意のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒になつてまたふたつ、さらにも他の炭素原子を形成し、

R* は任意の 1 から 14 個の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキルシリル、2, 2-ジアルキルアルコキシシリル、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された 5 から 18 個の炭素原子を有するアルキル基、および 1, 1-ジメチルエトキシカルボニルであり、そして

x, y および z は、 x, y および z の合計が 10 から 200 の範囲にあるとすれば、それぞれ 0 から 300 の間の値を有する数である。

結晶性 I に記載の高分子モノマー。

4. 上記エチニルアレーンモノマーがスチレンである請求項1または2に記載のタクロモノマー。

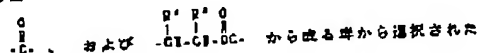
1. 2.

- a) $\text{H}^{\circ}-\text{Z}-\text{L}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$
- b) $(\text{H}^{\circ}-\text{Z}-\text{L}^{\circ})_2\text{R}(\text{R}=\text{H}, \text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{Zn}$

(式中、R^{*} は2から20個の炭素原子を有する直鎖または不飽和の直鎖炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素基、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

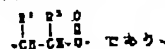
乙は重合されたエチルアレンおよび共役ジエンの単位
の少なくとも一方を含有する二種のポリマー性誘であり、

LB



二箇の迷糖茶であり、

上、は配位結合または二価の遷移基、



各R' およびR' は独立して水素または1から4個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはR' とR' の置換が、それらに結合している炭素原子と一緒に5から6個の炭素原子を含む環を形成しており、

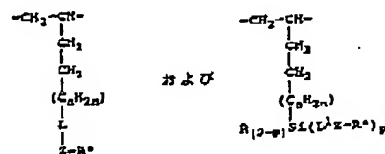
含有炭を形成しており、
各Rは、6から10個の炭素原子を有するアルキル基、および
5から10個の炭素原子を有する環状炭化水素基から選定された
一価の炭化水素基であり、

α は 1, 2 または 3 の値を有する整数であり、

4. 答



を有する単位および式：

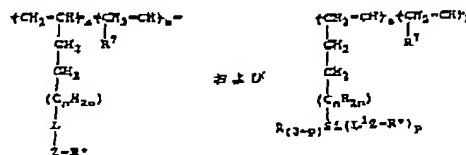


のひとつを有する単位

式中、 L 、 L' 、 Z 、 R'' 、 R 、 n および p はすでに定めたものであり、ならびに R' は水素、1から16個の炭素原子を有するアルキル基である。

を含むコポリマー、

5. 上記コポリマーが式



の少なくともひとつを有し、

式中、 a および b は 50,000 から 10,000,000 の数平均分子量を
グRAFTコポリマーに提供し、且つ $(a + b)$ の 0.1 から 25%

特許平6-505035 (18)

ーセツトの値を有する数であり、そして
 $l^1, l^2, R^1, R^2, R^3, n$ および p はすでに定義したものである。

請求項4に記載のコポリマー。

6. 1-オクタンおよび1-オクテニルジメチルシリルポリステレンに由来する単位を含有する請求項4または5に記載のコポリマー。

7. 用途用プラスチック、熱塑性化精造用接着剤および低粘着性コーティングである請求項4ないし5に記載のコポリマー。

8. 支持体上に請求項4ないし5に記載のマクロモノマー層を有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

9. 上記支持体がビーズ、パアルまたは繊維状態であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項8に記載の製品。

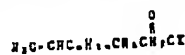
10. a) 以下の方法1、2および3により請求項1〜5に記載の高分子モノマー（マクロモノマー）を提供し

方法1

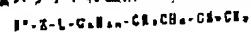
式 R^1-Z-L^1 を有するポリマー性金属塩を含む添加剤を、任意に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



を有する酸ハライド終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

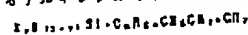
(式中、 R^1, Z, L^1, n, R^2 および R^3 は上記に定義したものである)。

方法2

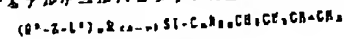
式 R^1-Z-L^1 を有するポリマー性金属塩を含む添加剤を、任意に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



を有するアルケニルハロシラン終止剤と反応させて式

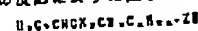


を有するマクロモノマーを提供し

(式中、 R^1, Z, L^1, R^2, n および p は上記に定義したものである、そして X はハロ原子である)。

方法3

アルケニルチウム開始剤を含む添加剤を共役ジエンおよびエチルアレンのうちの少なくとも一方と反応させて、アルコールでの反応により終止するリビングポリマーを形成して、式



を有するマクロモノマーを提供し、

Z はすでに上記に定義したものである、そして

b) 上記マクロモノマーをエチレン不飽和モノマーでZiegler-Natta触媒の存在下で重合してコポリマーを提供する、工程から成るコポリマーの製造方法。

手続補正書(方式)

平成6年5月8日

特許庁長官 藤 田 浩 郎

1. 事件の表示

PCT/US91/07860

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング ファンド
 マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
 神光虎ノ門ビル 電話 3504-0721
 氏名 井理士 (7709) 宇 井 正 一
 (外4名)

5. 補正命令の日付

特許補正



6. 補正の対案

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文

7. 補正の内容

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文の
 修正(内容に変更なし)

8. 添附書類の日数

明細書、請求の範囲及び要約書の
 翻訳文 各1通

特表平6-505035 (19)

手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 健 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

特光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁理士(7709) 宇井 正一
(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の7第1項の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の抄書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1通

手続補正書(方式)

平成6年6月8日

特許庁長官 麻生 健 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

特光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁理士(7709) 宇井 正一
(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の8の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の抄書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1通

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.